

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 694 564

21 N° d'enregistrement national :

92 09847

51 Int Cl<sup>5</sup> : C 09 B 1/28, C 10 L 1/22

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 07.08.92.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 11.02.94 Bulletin 94/06.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : SEPIA-CHIM (S.A.) — FR.

72 Inventeur(s) : Nicaise J.-C.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : Breese - Majerowicz.

54 Procédé de préparation de solutions concentrées de colorants de type 1,4-dialkylamino-anthraquinone, les solutions obtenues par ce procédé et leur emploi pour la coloration de produits pétroliers.

57 La présente invention concerne un procédé de préparation de solutions colorantes de nuance bleue, caractérisé en ce que l'on fait réagir, au reflux pendant une durée comprise entre 30 minutes et 2 heures de la quinizarine avec un excès d'une amine aliphatique, puis en ce que l'on élimine l'amine n'ayant pas réagi et l'eau par distillation, et que l'on dilue sous agitation la queue de distillation avec un détergent organique du type alkylphénol.

FR 2 694 564 - A1



PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE SOLUTIONS  
CONCENTRÉES DE COLORANTS DE TYPE 1,4-DIALKYLAMINO-  
ANTHRAQUINONE, LES SOLUTIONS OBTENUES PAR CE PROCÉDÉ ET  
LEUR EMPLOI POUR LA COLORATION DE PRODUITS PÉTROLIERS

5

La présente invention concerne un procédé de  
préparation de solutions concentrées de colorants de  
type 1,4-dialkylamino-anthraquinone de nuance bleue,  
ainsi que les solutions obtenues par ce procédé, et leur  
10 emploi pour la coloration de produits pétroliers.

La coloration des produits pétroliers est  
réglementée par la loi; celle-ci prescrit, par exemple  
en France dans le cas du supercarburant sans plomb, une  
couleur verte, réalisée par addition simultanée :

15

- de 2 mg/l de colorant bleu constitué de 1-  
4, di-n-butyl-amino-anthraquinone, ou tout autre  
colorant autrement dénommé mais chimiquement identique,  
et de,

20

- 2 mg /l de colorant jaune constitué de  
diéthyl-amino-azobenzène, ou tout autre colorant  
autrement dénommé mais chimiquement identique.

25

Ce type de matière colorante est  
avantageusement présentée dans des phases liquides  
plutôt que sous forme de poudre. En effet, une telle  
présentation offre de nombreux avantages par rapport à  
des produits pulvérulents, notamment en ce qui concerne  
la facilité d'emploi et de meilleures propriétés de  
diffusion.

30

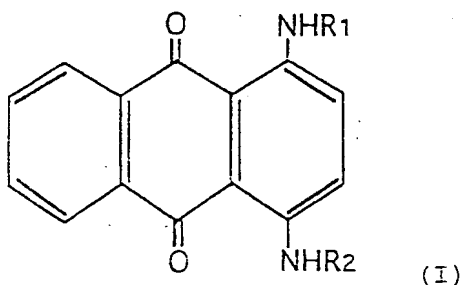
Les colorants anthraquinoniques de nuance  
bleue ont été largement décrits, notamment dans les  
brevets des États-Unis N° 2 211 943, 2 925 333 et 3 164  
449. Toutefois les colorants anthraquinoniques décrits  
dans ces brevets présentent une bonne stabilité mais une  
solubilité limitée dans les solvants organiques de  
35 l'ordre de 10 à 20 %.

A titre d'exemple, on peut citer le colorant bleu "C.I. SOLVENT BLUE 35" constitué de 1-4, di-n-butylamino-anthraquinone; celui-ci se présente sous l'aspect d'une poudre fine, bleue foncée, insoluble dans l'eau, soluble dans divers solvants aux taux suivants :

	- alcool éthylique	1 g/l
	- alcool butylique	3 g/l
	- acétone	10 g/l
10	- éthylglycol	10 g/l
	- acétate de butyle 98/100°C	5 g/l
	- huile de lin blanche	6 g/l
	- essence de térébenthine	5 g/l
	- huile de paraffine	1 g/l
15	- acide oléique	12 g/l
	- acide stéarique	25 g/l
	- essence poids spécifique 0,780	3 g/l
	- benzène	50 g/l
	- toluène	40g/l
20	- xylène	10 g/l

Pour palier cet inconvénient de faible solubilité, on a proposé dans l'art antérieur des solutions colorantes consistant en des mélanges de colorants anthraquinoniques.

Ainsi, la demande de brevet français publiée sous le N° 2 457 310, propose d'utiliser un mélange d'au moins six composés de formule générale suivante :



Dans laquelle, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent des radicaux alkyles.

5 En effet, alors qu'un seul composé répondant à la formule précédente présente une solubilité dans des solvants organiques de l'ordre de 20 à 30 %, un mélange de ces composés présente une solubilité de 50 à 60 % dans des solvants organiques, tels que l'alpha-méthyl-naphtalène, le bêta-méthyl-naphtalène, l'alpha-chloro-naphtalène, l'alpha-bromo-naphtalène, le dichloro-benzol, le trichlorobenzol, le xylol, le toluène, le para-nonylphénol et leurs mélanges.

10 Les composés de formule (I) sont obtenus par réaction de leucoquinizarine, éventuellement en mélange avec la quinizarine avec les amines aliphatiques correspondant aux radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> utilisés en rapport molaire convenable, en présence des solvants organiques précités, avec oxydation *in situ* des dérivés leuco par des composés organiques, tels que le nitrobenzène; 15 avantageusement, ce brevet propose d'utiliser les groupes d'amines isomères suivants :

- n-butyl-amine, 1-méthyl-propyl-amine, 2-méthyl-propylamine;

- n-pentylamine, 3-méthyl-butyl-amine;

25 - n-hexyl-amine, 2-amino-hexane, 2-amino-3-méthyl-pentane;

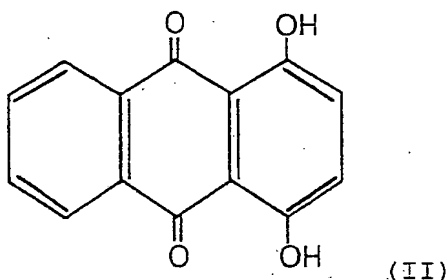
- n-heptylamine, 2-méthyl-hexyl-amine;

- 2-éthyl-hexyl-amine, octylamine, 2-amino-octane, 2-amino-6-méthyl-heptane.

30 Toujours pour palier le manque de solubilité des colorants anthraquinoniques dans les solvants organiques, la demande de brevet Européen publiée sous le N° 95 975 propose d'utiliser des solutions concentrées de 1,4-dialkyl-arylamino-anthraquinone,

obtenues par réaction de leucoquinizarine avec une ou plusieurs para-alkylanilines.

La leucoquinizarine est le produit de réduction des deux fonctions cétones de la quinizarine répondant à la formule suivante :



Les procédés de préparation des colorants anthraquinoniques précédents préconisent l'utilisation comme composé de départ la leucoquinizarine, or ce composé nécessite de faire intervenir au cours du procédé une étape d'oxydation, notamment avec du nitrobenzène; cette étape d'oxydation conduit à la formation d'aniline qui est un produit toxique et doit donc être récupéré. En outre, la réaction entre la leucoquinizarine et l'amine est effectuée en présence d'un solvant organique qui doit également être soigneusement récupéré. Ces procédés sont donc associés à des risques de pollution majeure et nécessitent en conséquence des aménagements pour récupérer les produits toxiques.

La présente invention vise précisément à fournir un procédé de préparation de solutions concentrées de colorants de type 1,4-dialkylamino-anthraquinone de nuance bleue présentant une forte solubilité dans les solvants organiques, mais ne comportant pas les dangers de pollution précédents.

Le procédé de préparation de solutions colorantes selon l'invention consiste à faire réagir, au reflux pendant une durée comprise entre 30 minutes et 2 heures, de la quinizarine avec un excès d'une amine aliphatique, puis à éliminer l'amine n'ayant pas réagit et l'eau par distillation, et diluer sous agitation la queue de distillation avec un détergent organique du type alkylphénol.

De préférence, après l'étape de dilution, on effectue une filtration pour éliminer d'éventuelles impuretés.

La réaction au reflux entre la quinizarine et l'amine primaire est de préférence effectuée pendant une durée d'environ 1 heure.

Le rapport molaire de l'amine aliphatique avec la quinizarine est de 2 moles d'amine aliphatique pour une mole de quinizarine.

Les amines aliphatiques utilisées sont du type comprenant des radicaux alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques de 3 à 20 atomes de carbone comprenant éventuellement 1 à 2 atomes d'oxygène intercalés. On préfère tout particulièrement utilisé comme amine aliphatique, dans le procédé de l'invention, la n-butylamine ou l'isopropylamine.

De manière avantageuse, la distillation est effectuée jusqu'à atteindre une température légèrement supérieure à 100°C; dans le cas de la butylamine, la distillation est effectuée jusqu'à une température de 104°C.

Il est alors recommandé de diluer la queue de distillation contenant le colorant chaud avec le détergent chauffé à une température comprise entre 35 et 60°C.

A titre de détergent organique, on préfère tout particulièrement ceux choisis parmi

le nonylphénol ou le paranonylphénol.

Des contrôles sont effectués en cours et en fin de procédé par analyse en chromatographie sur couche mince et les amines volatiles issues de la distillation  
5 sont avantageusement récupérées puis recyclées dans l'opération suivante.

Le procédé de l'invention est de manière avantageuse effectué en utilisant comme composé de départ uniquement de la quinizarine; outre le fait que  
10 ce composé est moins cher que la leucoquinizarine, il ne nécessite pas de mettre en oeuvre au cours du procédé une étape d'oxydation conduisant à des produits toxiques. Toutefois le procédé de l'invention n'exclut pas la possibilité d'utiliser de la leucoquinizarine,  
15 auquel cas une étape d'oxydation doit être effectuée avant distillation.

L'avantage majeur de l'invention, par rapport aux procédés de l'art antérieur, demeurant l'absence de solvant organique lors de la réaction entre  
20 la quinizarine et l'amine.

L'invention concerne également la solution colorante de nuance bleue obtenue par le procédé précédent, une telle solution comprend environ 25 % de composés anthraquinoniques dans un détergent organique  
25 du type du type alkylphénol. Sa solubilité dans les solvants organiques classiquement utilisés pour leur compatibilité avec les produits pétroliers est au moins équivalente à celle des compositions de colorant anthraquinonique de l'art antérieur mais n'est pas  
30 pollué par la présence de solvants de réaction ou d'aniline.

La solution colorante concentrée de nuance bleue obtenue par le procédé de l'invention peut être ensuite mélangée à un colorant jaune du type diéthyl-

amino-azobenzène, ou tout autre colorant autrement  
dénommé mais chimiquement identique, et dilué dans un  
solvant organique classiquement utilisé pour sa  
compatibilité avec les produits pétroliers, tel que les  
5 hydrocarbures.

L'invention concerne donc aussi la solution  
colorante pour produits pétroliers de couleur verte  
constituée d'un mélange d'une solution colorante selon  
l'invention de nuance bleue et de diéthyl-amino-  
10 azobenzène dilué dans un solvant organique compatible  
avec lesdits produits pétroliers.

L'invention concerne enfin les produits  
pétroliers colorés à l'aide des solutions colorantes  
précédentes.

15 D'autres caractéristiques de l'invention  
apparaîtront dans la description qui suit se rapportant  
à des exemples de préparation de solutions colorantes de  
nuance bleue, et leur emploi pour la coloration de  
produits pétroliers.

20

#### Exemple 1

Dans un réacteur de 1 litre, on charge 500  
parties de n-butyl-amine, et l'on ajoute 120 parties de  
quinizarine; on porte au reflux, puis après environ 1  
25 heure au reflux, on distille la n-butyl-amine en excès.  
Lorsque la température s'élève dans la masse jusqu'à  
atteindre une température de 104 °C, on ajoute au  
colorant fondu, sous agitation, 536 parties de  
nonylphénol chauffé à 50°C; on obtient une solution  
30 chaude dont la température est d'environ 50°C, que l'on  
filtre.

On recueille 700 g d'une solution mère de  
couleur bleue susceptible d'être utilisée pour le  
marquage des produits pétroliers selon le protocole de  
35 l'exemple 2 ci-dessous.



Exemple 2

5 Dans un réacteur de 1 litre, on charge 500 cm<sup>3</sup> de toluène, 12 g de la solution mère préparée à l'exemple 1 et 3 g de diméthyl-amino-azobenzène (colorant jaune); on obtient une solution verte directement utile pour le marquage des produits pétroliers.

REVENDEICATIONS

1) Procédé de préparation de solutions colorantes de nuance bleue, caractérisé en ce que l'on fait agir, au reflux pendant une durée comprise entre 30 minutes et 2 heures de la quinizarine avec un excès d'une amine aliphatique, puis en ce que l'on élimine l'amine n'ayant pas réagit et l'eau par distillation, et que l'on dilue sous agitation la queue de distillation avec un détergent organique du type alkylphénol.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que après l'étape de dilution, on effectue une filtration.

3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la réaction au reflux entre la quinizarine et l'excès d'amine aliphatique est effectuée pendant une durée d'environ 1 heure.

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'amine aliphatique est du type comprenant un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique de 3 à 20 atomes de carbone comprenant éventuellement 1 à 2 atomes d'oxygène intercalés.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la distillation est effectuée jusqu'à atteindre une température légèrement supérieure à 100°C.

6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la distillation est effectuée jusqu'à atteindre une température de 104°C.

5                   7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la queue de distillation est diluée avec un détergent chauffé à une température comprise entre 35 et 60°C.

10                   8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le détergent de dilution est le nonylphénol ou le paranonylphénol.

15                   9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le produit de la distillation est dilué avec du nonylphénol chauffé à une température d'environ 50°C.

20                   10) Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le détergent de dilution est le nonylphénol ou le paranonylphénol.

25                   11) Solution colorante de nuance bleue obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend environ 25% de composés anthraquinoniques dans un détergent du type alkylphénol.

30                   12) Solution colorante pour les produits pétroliers, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un mélange d'une solution colorante selon la revendication 11 et de diéthyl-amino-azobenzène, dilué dans un solvant organique compatible avec lesdits produits pétroliers.

35

13) Produits pétroliers colorés à l'aide de solutions colorantes selon l'une quelconque des revendications 11 et 12.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US-A-2 727 045 (J.A.MCSHEEHY) * colonne 1, ligne 36 - colonne 2, ligne 30; revendications; exemple 5 *	1-13
A	FR-A-1 584 880 (BASF AG.) * Résumé * * page 7, ligne 2; exemples *	1-13
A	FR-A-1 489 962 (ALLIED CHEMICAL CORPORATION) * Résumé * * page 2, colonne de droite, alinéa 6 - page 4, colonne de gauche, alinéa 2; exemple 4 *	1-13
A,D	FR-A-2 457 310 (AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI, ACNA SPA) * revendications; exemples 3,4 *	1-13
A,D	EP-A-0 095 975 (AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI, ACNA SPA) * revendications; exemple 2 *	1-13
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C09B C10L
Date d'achèvement de la recherche 21 AVRIL 1993		Examinateur GINOUX C.R.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		



REPUBLIC OF FRANCE

Publication No.: 2 694 564

PATENT APPLICATION

A1

Filing date: August 7, 1992.

Laid-open date: February 11, 1994 - Bulletin 94/06

Applicant: SEPIA-CHIM (S.A.) - FR

Process for preparing concentrated solutions of 1,4-dialkylaminoanthraquinone-type dyes, the solutions obtained by this process, and their use for coloring petroleum products.

The present invention relates to a process for preparing blue-shade coloring solutions which is characterized in that quinizarin is reacted with an excess of an aliphatic amine at reflux for a duration of between 30 minutes and 2 hours, in that subsequently the unreacted amine and the water are removed by distillation, and in that the distillation tails are diluted, with stirring, with an organic detergent of the alkylphenol type.

PROCESS FOR PREPARING CONCENTRATED SOLUTIONS OF  
1,4-DIALKYLAMINOANTHRAQUINONE-TYPE DYES, THE SOLUTIONS  
OBTAINED BY THIS PROCESS, AND THEIR USE FOR COLORING  
PETROLEUM PRODUCTS

5

The present invention relates to a process for  
preparing concentrated solutions of blue-shade,  
1,4-dialkylaminoanthraquinone-type dyes, to the  
solutions obtained by this process, and to their use  
10 for coloring petroleum products.

The coloring of petroleum products is regulated by law;  
the law prescribes, for example in France in the case  
of unleaded premium-grade gasoline, a green color,  
15 produced by simultaneous addition of:

- 2 mg/l of blue dye, composed of 1,4-di-n-butyl-  
aminoanthraquinone or any other dye with a different  
name but the same chemical identity, and
- 2 mg/l of yellow dye, composed of diethylaminoazo-  
20 benzene or any other dye with a different name but the  
same chemical identity.

This type of colorant is advantageously presented in  
liquid phases rather than in powder form. The reason  
25 for this is that, presented in this way, it offers  
numerous advantages over pulverulent products,  
particularly with regard to ease of use and improved  
dispersion properties.

30 Blue-shade anthraquinone dyes have been widely  
described, particularly in United States patents  
2,211,943, 2,925,333, and 3,164,449. The anthraquinone  
dyes described in these patents, however, exhibit good  
stability but limited solubility in organic solvents,  
35 of the order of 10% to 20%.

An example which may be mentioned is the blue dye C.I.  
SOLVENT BLUE 35, composed of 1,4-di-n-butylamino-

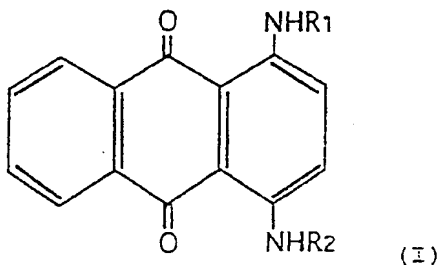


anthraquinone; this dye has the appearance of a fine, dark blue powder which is insoluble in water but soluble in various solvents at the following levels:

5	- ethyl alcohol	1 g/l
	- butyl alcohol	3 g/l
	- acetone	10 g/l
	- ethyl glycol	10 g/l
	- butyl acetate 98/100°C	5 g/l
10	- white linseed oil	6 g/l
	- essence of turpentine	5 g/l
	- liquid paraffin	1 g/l
	- oleic acid	12 g/l
	- stearic acid	25 g/l
15	- gasoline, specific weight 0.780	3 g/l
	- benzene	50 g/l
	- toluene	40 g/l
	- xylene	10 g/l

20 In order to overcome this drawback of low solubility, the prior art has proposed coloring solutions consisting of mixtures of anthraquinone dyes.

Thus the French patent application published under  
25 No. 2 457 310 proposes using a mixture of at least six compounds of following general formula:



30 in which  $R_1$  and  $R_2$  represent alkyl radicals.

The reason for this is that, whereas a single compound

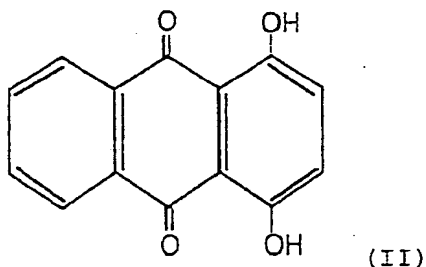
corresponding to the above formula has a solubility in organic solvents of the order of 20% to 30%, a mixture of these compounds has a solubility of 50% to 60% in organic solvents, such as alpha-methylnaphthalene, 5 beta-methylnaphthalene, alpha-chloronaphthalene, alpha-bromonaphthalene, dichlorobenzene, trichlorobenzene, xylene, toluene, para-nonylphenol, and mixtures thereof.

10 The compounds of formula (I) are obtained by reacting leucoquinizarin, optionally in a mixture with quinizarin, with the aliphatic amines corresponding to the radicals R1 and R2, used in an appropriate molar ratio, in the presence of the aforementioned organic  
15 solvents, with *in situ* oxidation of the leuco derivatives by organic compounds, such as nitrobenzene; advantageously, that patent proposes using the following groups of isomeric amines:

- n-butylamine, 1-methylpropylamine, 2-methylpropyl-  
20 amine;
- n-pentylamine, 3-methylbutylamine;
- n-hexylamine, 2-aminohexane, 2-amino-3-methylpentane;
- n-heptylamine, 2-methylhexylamine;
- 25 - 2-ethylhexylamine, octylamine, 2-aminooctane, 2-amino-6-methylheptane.

Still with the aim of overcoming the lack of solubility of anthraquinone dyes in organic solvents, the European  
30 patent application published under No. 95 975 proposes using concentrated solutions of 1,4-dialkylarylamino-anthraquinone, obtained by reacting leucoquinizarin with one or more para-alkylanilines.

35 Leucoquinizarin is the product of reducing the two ketone functions of quinizarin, corresponding to the following formula:



The above processes for preparing anthraquinone dyes recommend the use of leucoquinizarin as the starting compound, but that compound requires interposition of an oxidation step in the course of the process, in particular a step with nitrobenzene; this oxidation step leads to the formation of aniline, which is a toxic product and must therefore be recovered. Moreover, the reaction between leucoquinizarin and the amine is performed in the presence of an organic solvent, which must also be carefully recovered. These processes are therefore associated with risks of major pollution, and, consequently, necessitate arrangements to recover the toxic products.

The specific aim of the present invention is to provide a process for preparing concentrated solutions of blue-shade 1,4-dialkylaminoanthraquinone-type dyes which exhibit high solubility in organic solvents, but without the aforementioned pollution risks.

The process for preparing coloring solutions according to the invention consists in reacting quinizarin with an excess of an aliphatic amine at reflux for a duration of between 30 minutes and 2 hours, then in removing the unreacted amine and the water by distillation, and diluting the distillation tails, with stirring, with an organic detergent of the alkylphenol type.

The dilution step is preferably followed by filtration

to remove any impurities.

The reaction at reflux between the quinizarin and the primary amine is preferably performed for a duration of approximately 1 hour.

The molar ratio of the aliphatic amine to the quinizarin is 2 moles of aliphatic amine per mole of quinizarin.

10

The aliphatic amines used are of the type containing linear, branched or cyclic alkyl radicals of 3 to 20 carbon atoms, optionally containing 1 to 2 intercalated oxygen atoms. Very particular preference is given to using, as the aliphatic amine in the process of the invention, n-butylamine or isopropylamine.

15

The distillation is advantageously performed until a temperature slightly above 100°C is reached; in the case of butylamine, the distillation is performed to a temperature of 104°C.

20

It is then recommended that the distillation tails, containing the hot dye, are diluted with the detergent heated at a temperature of between 35 and 60°C.

25

Very particularly preferred organic detergents are those selected from nonylphenol and para-nonylphenol.

Checks are made during and at the end of the process by thin-film chromatographic analysis, and the volatile amines obtained from the distillation are advantageously recovered and then recycled to the subsequent operation.

30

The process of the invention is advantageously performed using solely quinizarin as starting compound; as well as the fact that this compound is less

35

expensive than leucoquinizarin, it does not necessitate the implementation of an oxidation step in the course of the process, leading to toxic products. Nevertheless, the process of the invention does not  
5 rule out the possibility of using leucoquinizarin, in which case an oxidation step has to be performed prior to distillation.

The major advantage of the invention, relative to the  
10 prior-art processes, remains the absence of organic solvent during the reaction between the quinizarin and the amine.

The invention likewise relates to the blue-shade  
15 coloring solution obtained by the aforementioned process; such a solution contains approximately 25% of anthraquinone compounds in an organic detergent of the alkylphenol type. Its solubility in the organic solvents which are conventionally used for their  
20 compatibility with petroleum products is at least equivalent to that of the prior-art anthraquinone dye compositions, but it is unpolluted by the presence of reaction solvents or of aniline.

25 The concentrated, blue-shade coloring solution obtained by the process of the invention may be subsequently mixed with a yellow dye of the diethylaminoazobenzene type, or any other dye with a different name but the same chemical identity, and diluted in an organic  
30 solvent which is conventionally used for its compatibility with petroleum products, such as hydrocarbons.

The invention hence also relates to the coloring  
35 solution for petroleum products which is green in color and consists of a blend of a blue-shade coloring solution according to the invention and of diethylaminoazobenzene in dilution in an organic solvent which

is compatible with said petroleum products.

The invention relates, finally, to petroleum products colored by means of the above coloring solutions.

5

Other features of the invention will appear in the description which follows, with reference to preparation examples of blue-shade coloring solutions and their use for coloring petroleum products.

10

#### Example 1

A 1-liter reactor is charged with 500 parts of n-butylamine, and then 120 parts of quinizarin are added; the mixture is brought to reflux and then, after approximately 1 hour at reflux, the excess n-butylamine is distilled. When the temperature rises in the material until it reaches 104°C, 536 parts of nonylphenol, heated at 50°C, are added with stirring to the melted dye; a hot solution is obtained whose temperature is approximately 50°C, and which is then filtered.

700 g are recovered of a stock solution, blue in color, which can be used for the marking of petroleum products in accordance with the protocol of example 2 below.

#### Example 2

A 1-liter reactor is charged with 500 cm<sup>3</sup> of toluene, 12 g of the stock solution prepared in example 1, and 3 g of dimethylaminoazobenzene (yellow dye); this gives a green solution which can be used directly for the marking of petroleum products.

35

CLAIMS

1. A process for preparing blue-shade coloring solutions, characterized in that quinizarin is reacted  
5 with an excess of an aliphatic amine at reflux for a duration of between 30 minutes and 2 hours, in that subsequently the unreacted amine and the water are removed by distillation, and in that the distillation tails are diluted, with stirring, with an organic  
10 detergent of the alkylphenol type.
2. The process according to claim 1, characterized in that the dilution step is followed by filtration.
- 15 3. The process according to either of claims 1 and 2, characterized in that the reaction at reflux between the quinizarin and the excess of aliphatic amine is performed for a duration of approximately 1 hour.
- 20 4. The process according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the aliphatic amine is of the type containing a linear, branched or cyclic alkyl radical of 3 to 20 carbon atoms optionally containing 1 to 2 intercalated oxygen atoms.
- 25 5. The process according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the distillation is performed until a temperature slightly above 100°C is reached.
- 30 6. The process according to claim 5, characterized in that the distillation is performed until a temperature of 104°C is reached.
- 35 7. The process according to any one of claims 1 to 6, characterized in that the distillation tails are diluted with a detergent heated at a temperature of between 35 and 60°C.

8. The process according to any one of claims 1 to 7, characterized in that the diluting detergent is nonylphenol or para-nonylphenol.

5 9. The process according to claim 8, characterized in that the distillation product is diluted with nonylphenol heated at a temperature of approximately 50°C.

10 10. The process according to claim 9, characterized in that the diluting detergent is nonylphenol or para-nonylphenol.

15 11. A blue-shade coloring solution obtained by the process according to any one of claims 1 to 10, characterized in that it contains approximately 25% of anthraquinone compounds in a detergent of the alkylphenol type.

20 12. A coloring solution for petroleum products, characterized in that it is composed of a blend of a coloring solution according to claim 11 and of diethylaminoazobenzene, in dilution in an organic solvent which is compatible with said petroleum products.

25 13. Petroleum products colored by means of coloring solutions according to either of claims 11 and 12.